

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ В СИСТЕМЕ «ПОКРЫТИЕ (Ti, Hf)N–ПОДЛОЖКА Si»

*И.Н. Торяник¹, В.В. Грудницкий¹, В.М. Береснев¹, О.В. Соболев³, С.В. Литовченко¹,
П.В. Турбин^{1,4}, И.В. Сердюк², И.Ю. Гончаров⁵*

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина;*

²*Национальный научный центр*

«Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина;

³*Национальный технический университет*

«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина;

⁴*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина*

E-mail: turbin-scpt@yandex.ru;

⁵*Белгородский государственный университет, Белгород, Российская Федерация*

Изучены закономерности изменения элементного состава и морфологии поверхности при температурном воздействии в системе, состоящей из покрытия на основе твердого раствора (Ti, Hf)N и кремниевой подложки. Определены характерные особенности распределения элементов по глубине и морфологии поверхности указанных покрытий. Предложено объяснение полученных зависимостей с позиции физики диффузионных процессов при высокотемпературном воздействии на сложную систему «(Ti, Hf)N-покрытие–Si-подложка».

ВВЕДЕНИЕ

Результаты исследований, изложенные в научной литературе, свидетельствуют, что дальнейшее повышение эффективности защитно-упрочняющих износостойких покрытий на основе твердых соединений переходных металлов, в частности нитридов, возможно путем создания нанокристаллических и нанокомпозитных покрытий. Вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела такие покрытия проявляют в ряде случаев уникальное сочетание свойств: высокую твердость, износостойкость, термостойкость и одновременно сравнительно низкий коэффициент трения.

Нанокомпозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов в ряде систем по физико-механическим показателям существенно превосходят покрытия на основе нитрида титана. Наиболее эффективным направлением совершенствования покрытий на основе нитридов переходных металлов является изменение их структуры и, таким образом, свойств путем введения легирующих элементов Si, В, Al, Y и др., а также формирование многослойных наноструктурных покрытий, позволяющих учитывать сложные физико-химические процессы, происходящие в системе «покрытие–основа».

При этом важной является оценка влияния термического воздействия (отжига) на диффузионные процессы, происходящие в покрытии. Нагрев полученных покрытий инициирует диффузионные процессы массопереноса элементов из подложки в покрытие и, наоборот, из покрытия в подложку, что может приводить к образованию нитридов металлов и дисперсных фаз внедрения.

Целью работы является определение закономерностей формирования структурного состояния и трансформации свойств покрытий на основе твердо-

го раствора (Ti, Hf)N, в частности легированного кремнием, при определенном температурном воздействии на систему «покрытие–подложка».

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования влияния отжига на поликристаллические кремниевые подложки размерами 20×20×1 мм вакуумно-дуговым распылением цельнолитого катода Ti+Hf (Ti = 96 ат.%, Hf = 4 ат.%) формировались покрытия на основе твердого раствора (Ti, Hf)N. Покрытия получали при давлении азота $P_N = 0,7$ Па и высокочастотном потенциале смещения $U_{сч} = -200$ В, толщина покрытий составляла 1,2 мкм.

Отжиг проводился в вакууме при давлении 0,05 Па и температурах 300, 500, 800 и 1000 °С соответственно. Длительность отжига во всех случаях составляла 30 мин.

Покрытия на основе легированного кремнием твердого раствора (Ti, Hf)N получали по аналогичной методике с использованием катода состава Ti+Hf+Si (Ti = 80 ат.%, Hf = 12 ат.%, Si = 8 ат.%). Потенциал смещения $U_{сч} = -200$ В подавался на подложку ВЧ-генератором импульсами затухающих колебаний с частотой < 1 МГц; длительность каждого импульса составляла ~ 60 мс с частотой повторений ~ 10 кГц. Давление азота при нанесении составляло $P_N = 0,7$ Па.

Изучаемые образцы покрытия отжигались в печи при температурах 300, 500, 800 и 1000 °С в инертной среде аргона.

Анализ топографии поверхности покрытий осуществлялся на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) производства компании NT-MDT, Россия. Применялись кантилеверы марки NSG10/W2C с твердым токопроводящим покрытием W₂C толщиной 30 нм.

Состав определялся с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа «Quanta 600», оснащенного рентгеновским микроанализатором EDAX с программным обеспечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведен состав синтезированных покрытий на основе твердого раствора (Ti, Hf)N.

Содержание элементов в покрытии (Ti, Hf)N

Элемент	N, ат.%	O, ат.%	Si, ат.%	Ti, ат.%	Hf, ат.%
Концентрация	24,39	3,94	57,67	12,49	1,51

Наличие в элементном составе атомов O и Si определяется соответственно остаточными газами рабочей атмосферы и кремниевой подложкой.

На рис. 1 приведены изображения сечений покрытий, полученных при разных температурах отжига. Исследование сечений покрытий свидетельствует, что на поверхности и в покрытии (см. рис. 1,б,в) наблюдаются участки капельной фракции размером до нескольких микрометров. Явных трещин после температурного воздействия не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве покрытия, полученного с применением ВЧ-стимуляции в процессе осаждения.

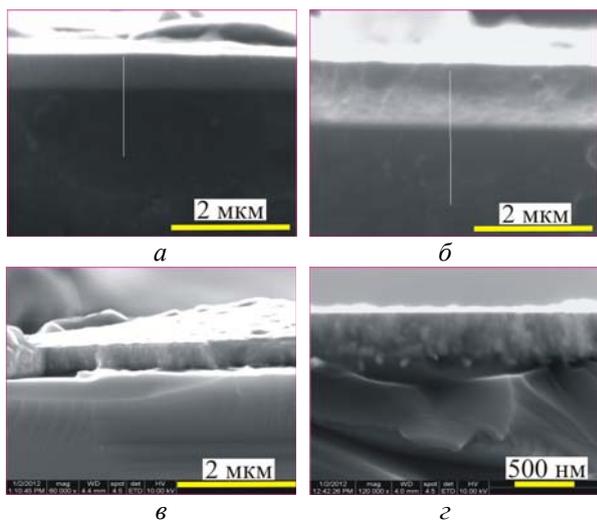


Рис. 1. Сечения покрытий (Ti, Hf)N, полученных при температурах отжига: а – 300; б – 500; в – 800; г – 1000 °С (микроскоп «Quanta 600»)

Наличие четко выраженной границы между покрытием и подложкой после высокотемпературного отжига при 1000 °С (см. рис. 1,г) свидетельствует о достаточно невысокой диффузионной высокотемпературной проницаемости покрытий.

Элементный состав покрытий на основе твердого раствора (Ti, Hf)N по результатам энергодисперсионного анализа и качественно усредненного распределения элементов по сечению покрытий, полученных при разных температурах отжига, приведен на рис. 2–4. Результаты рентгеновского микроанализа свидетельствуют об изменении концентрации элементов по сечению в отожженном покрытии, начиная с температуры 300 °С.

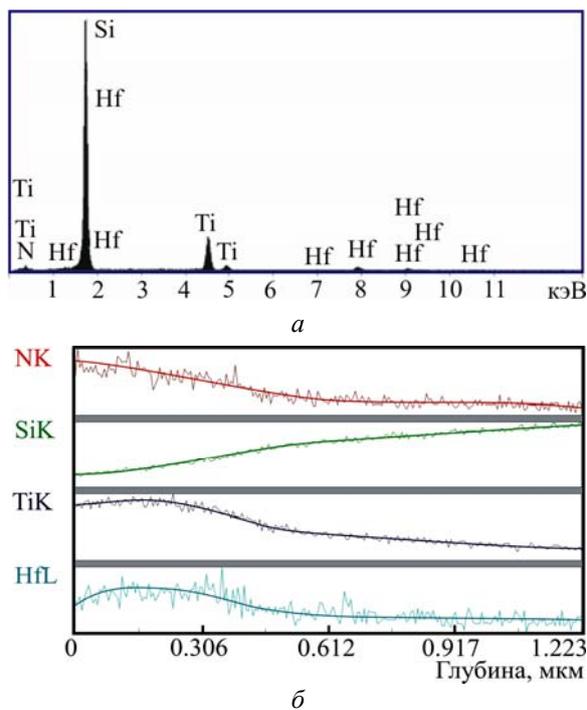


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр (а) и распределение элементов по сечению (б) покрытия на основе (Ti, Hf)N при температуре отжига 300 °С

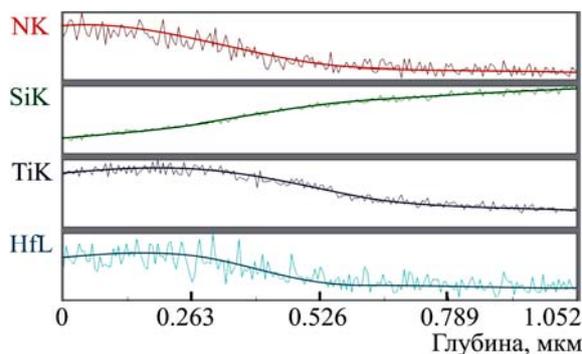


Рис. 3. Распределение элементов по сечению покрытия на основе (Ti, Hf)N после отжига при температуре 800 °С

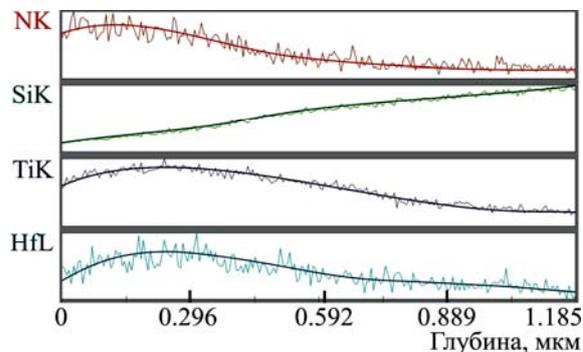


Рис. 4. Распределение элементов по сечению покрытия на основе (Ti, Hf)N после отжига при температуре 1000 °С

Отжиг в вакууме, начиная с 300 °С, характеризуется распадом твердого раствора (Ti, Hf)N, что определяется появлением корреляции между макси-

мумами пиков концентраций для Ti и Hf. При температуре 500 °С концентрация кремния в покрытии возрастает от 1...2 до 6,0 ат.%, что связывается с повышением подвижности атомов кремния при этой температуре.

Кривые распределения составляющих покрытие элементов по глубине показаны на рис. 2,б–4. Видно характерное неоднородное распределение концентрации элементов Ti, Hf и N в глубь покрытия. Для исследованных температур отжига наблюдается некоторое возрастание концентрации указанных элементов до глубины в 20 нм, а затем происходит монотонное снижение концентрации этих элементов почти до половины уровня их концентрации вблизи поверхности покрытия.

Противоположная ситуация характерна для полученных распределений кремния в глубь покрытия. Для исследованных температур отжига наблюдается монотонное возрастание концентрации Si до границы раздела «покрытие–подложка». Повышение концентрации кремния связано с диффузией атомов Si от подложки. В некоторой степени, фактом повышения концентрации Si в глубь покрытия объясняется снижение концентрации составляющих покрытие элементов Ti, Hf и N. С повышением температурного воздействия на образцы покрытий возрастает энергетическая активность атомов Si, диффундирующих от подложки по направлению к поверхности покрытия, тем самым как бы вытесняя остальные элементы, составляющие покрытие. Высокая теплота образования силиконитрида $\Delta H_{298}(\text{Si}_3\text{N}_4) = -738,1$ кДж/моль с повышением температуры отжига обуславливает формирование демпфирующей силиконитридной аморфной прослойки по границам кристаллитов твердого раствора (Ti, Hf)N.

На рис. 5 приведено АСМ-изображение исходной поверхности покрытия системы (Ti-Hf-Si)N, где проявляется наличие межзеренных границ и нанорельефа. Хорошо видно чередование темных и светлых выступов, конусов, пор наноразмерных областей, что свидетельствует об изменении высоты поверхностного рельефа.

В процессе формирования под воздействием ионно-плазменных потоков рельеф поверхности покрытий системы (Ti-Hf-Si)N изменяется. Ионно-плазменные потоки инициируют формирование поверхностных напряжений, активацию диффузии, изменении дислокационной структуры и фазового состояния. Результат взаимодействия указанных выше процессов, формирующих рельеф, с процессами распыления определяет ионно-стимулированную сегрегацию и десорбцию.

Покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения, характеризуются сложным рельефом поверхности. Поэтому интерес представляет изучение влияния температуры на изменение морфологии поверхности многокомпонентных покрытий [1].

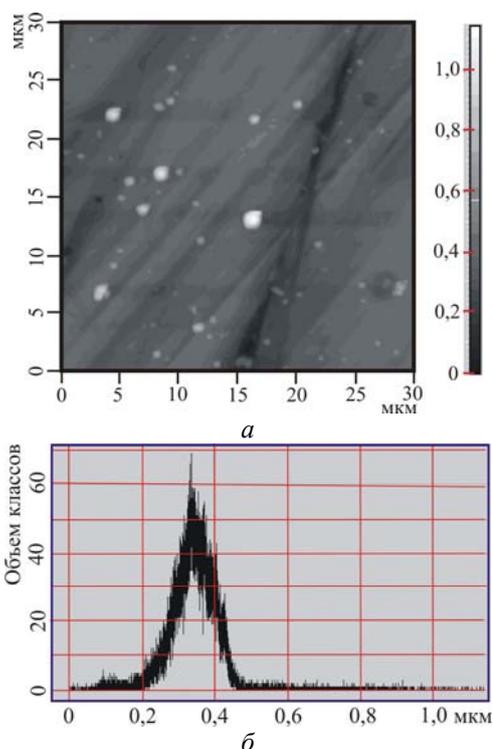


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности нанокompозитного покрытия системы (Ti-Hf-Si)N, размер поля 10×10 мкм: а – исходное состояние; б – статистическое распределение высоты рельефа на участке поверхности «покрытие–подложка»

Дополнительную и более точную информацию о полученном после отжига рельефе дают профили АСМ-изображений и статистический анализ распределения высот (см. рис. 5,б). Статистический анализ показал, что средняя высота выступов составляет 90 нм. Латеральные размеры выступов у основания составили ~ 200 нм, а ширина выступа на половине высоты ~ 70 нм.

На рис. 6 приведено 3D-АСМ-изображение поверхности покрытия на основе системы (Ti-Hf-Si)N, полученное после отжига при температуре 1000 °С. Увеличение количества конусов и их образование на поверхности покрытий, по мнению авторов [2], являются следствием процессов, порожденных ионно-индуцированными напряжениями и связанных с перемещением атомов в поверхностном слое.

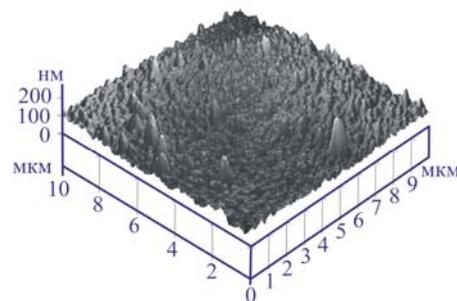


Рис. 6. 3D-АСМ-изображение поверхности нанокompозитного покрытия системы (Ti-Hf-Si)N (температура отжига 1000 °С)

В ряде работ, посвященных исследованию результатов энергетического воздействия на поверхность конденсированных сред, а именно температуры [3, 4], показано возникновение дефектно-деформационной неустойчивости. Это обуславливает реализацию критических условий для проявления синергетического эффекта, приводящего в том числе к развитию поверхностных структур рельефа.

В нашем случае влияние температуры на эволюцию формирования рельефа поверхности характеризуется процессами изменения фазового состава при поверхностных слоях, рекристаллизации, появлении участков с пониженным уровнем напряжений, что приводит к модификации рельефа в виде системы наноструктурированных выступов.

Работа частично выполнена по темам НИР 0113U001079 и 0112U006974, финансируемым Министерством образования и науки Украины и госконтракта БелГУ №16 55211 7087 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ВЫВОДЫ

Установлено, что повышение температуры отжига усиливает подвижность атомов кремния и приво-

дит к росту их концентрации в покрытии. Концентрация основных элементов в покрытии, кроме Si, характеризуется максимумом на глубине примерно 20 нм от поверхности, что обусловлено повышением концентрации Si ближе к переходной зоне «покрытие–подложка».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев. *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011, 344 с.

2. К. Коч, И. Овилько, С. Сил, С. Вепрек. *Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения*. М.: «Физматлит», 2012, 448 с.

3. И.А. Зельцер, А.С. Карабанов, Е.Н. Моос. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // *ФТТ*. 2005, т. 47, в. 11, с. 1921-1926.

4. В.И. Емельянов, Н.Я. Рухляда. Дефектно-индуцированная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // *Наукоемкие технологии*. 2009, т. 10, №6, с. 3-13.

Статья поступила в редакцию 26.07.2013 г.

ТЕМПЕРАТУРНИЙ ВПЛИВ НА РОЗПОДІЛ ЕЛЕМЕНТІВ І МОРФОЛОГІЮ ПОВЕРХНІ «ПОКРИТТЯ (Ti, Hf)N–ПІДКЛАДИНКА Si»

I.M. Toryanik, V.V. Grudnitskii, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, S.V. Lytovchenko, P.V. Turbin, I.V. Serdyuk, I.Yu. Goncharov

Вивчено закономірності змінювання елементного складу і морфології поверхні за умов температурного впливу в системі, що складається із покриття на основі твердого розчину (Ti, Hf)N і кремнієвої підкладки. Визначено характерні особливості розподілу елементів за глибиною і морфології поверхні зазначених покриттів. Запропоновано пояснення отриманих залежностей з позиції фізики дифузійних процесів при високотемпературному впливі на складну систему «(Ti, Hf)N-покриття–Si-підкладка».

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE DISTRIBUTION OF ELEMENTS AND SURFACE MORPHOLOGY IN THE SYSTEM «COATING (Ti, Hf)N–SUBSTRATE Si»

I.N. Toryanik, V.V. Grudnitskii, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, S.V. Lytovchenko, P.V. Turbin, I.V. Serdyuk, I.Yu. Goncharov

The regularities of variation of the elemental composition and morphology of the surface under conditions of thermal effects in a system consisting of a coating based solid solution (Ti, Hf)N and Si substrate. Characteristic features of the distribution of elements in the depth and surface morphology of these coatings. An explanation of the obtained dependences of the positions physics of diffusion processes at high impact on the complex system «(Ti, Hf)N-coating–Si-substrate».